

HOFFMANN · EITLE

Patent Attorneys and Attorneys-at-Law

Translation of German Offenlegungsschrift 42 02 703 A1

Date of Application: January 31, 1992
Date of Disclosure: August 5, 1993
Applicant: Bayer AG

Title: Alkoxylation Products of Unsaturated Fatty Acid Esters as
Porous Means and Means to Increase Volume

Description

The present invention relates to a method of rendering paper and paper-like materials porous and of increasing their volume, using alkoxylation products of unsaturated fatty acid esters, as well as paper and paper-like materials containing such alkoxylation products.

It is generally known that the volume and the porosity of paper can be increased when cationic fatty acid amides or their salts are added to the paper pulp. An increase of volume so achievable with paper is highly desirable for various applications because this permits the production of specifically lighter-weight materials and/or materials easier to process and made the production of tissue materials with a soft touch accessible.

The use of cationic products in the paper manufacturing process is, however, also linked up with disadvantages. For example, cationic components result in a weakening or elimination of the effect of common optical brightening agents on a flavone basis. The application of electrolytes in paper may lead to flocculation of the stock and adjuvants and in the formation of inhomogeneous structures.

Now a method has been found for increasing the volume of paper and paper-like materials as well as for rendering them porous, which method is characterized by the provision that alkoxylation products of unsaturated fatty acid esters are employed as agents for increasing the volume and rendering the material porous.

In this context and in the following the term "paper-like materials" is meant to denote hygienic papers (so-called tissues), cardboards and cartons.

The efficiency of alkoxylation products of unsaturated fatty acid esters is surprising not only in view of the slight employed quantities required. One had moreover to assume that there is a relationship between the achieved increase of the volume and the cationic

character of the porosity-inducing agents so far used. For this reason particular efficiencies could not be expected from the inventive, substantially non-cationic porosity-inducing and volume-increasing agents.

The alkoxylation products to be used in accordance with the invention are known as such or as products in analogy with known alkoxylation products. Alkoxylation products of natural, vegetable and animal oils are preferred. These oils are esters of more or less unsaturated fatty acids with glycerin and/or long-chained fatty alcohols, for instance, whose crystallization temperatures are below +30 °C. The fatty acids may be oleic acid, erucic acid, ricinolic acid, linoleic acid, and similar acids, for example.

Alkoxylation products to be employed in correspondence with the invention may derive, for example from esters whose acid component consists, for instance, of at least 50 % by weight, preferably at least 70 % by weight, particularly 80 to 100 % by weight, of unsaturated fatty acids. Examples of oils whose alkoxylation products are suitable for application in correspondence with the invention, include soy bean oil, castor oil, sunflower oil, tall oil, rape seed oil, grape seed oil, avocado oil, cereal seed oils, linseed oil, refined colza oil, coconut oil, sperm oil, jojoba oil, root oils, saw-wort oil, wood oils, peanut oil and schist oil. Soybean oil, sunflower seed oil, castor oil, rapeseed oil and tall oil are preferred.

Alkoxylation products to be used in accordance with the invention may be obtained from the respective oils and fatty acid esters, for example by reaction with alkylene oxides. The alkylene oxides are preferably $C_1 - C_{10}$ alkylene oxides which may possibly contain halogen atoms. Ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide and epichlorohydrin come into question in particular. Ethylene oxide and ethylene oxide in combination with propylene oxide, butylenes oxide and/or epichlorohydrin are particularly preferred. When two or more alkylene oxides are employed their addition may be realized with statistical distribution (simultaneous addition of different alkylene oxides) and or by blocks (addition of different alkylene oxides in succession).

1 to 200 moles of alkylene oxide may be employed for alkoxylation per equivalent of double binds in the oil or unsaturated fatty acid ester. This quantity corresponds preferably to 3 to 50 moles, particularly 10 to 30 moles. Alkoxylation may be carried out in correspondence with prior art, preferably with alkali catalysis, especially in the presence of potassium hydroxide.

Such alkoxylation products have so far been used as emulsifiers, de-foaming agents and adjuvants in the textile industry.

The inventive volume-increasing and porosity-inducing agents present the advantage that they do not have a basic or cationic character. Moreover, they are highly efficient and are generally based on biologically degradable oils, which renders them particularly well suitable for paper and paper-like materials for food packages and in the field of tissues.

The inventive method may be carried out in such a way that the alkoxylation products of unsaturated fatty acid esters are added to the paper stock in the paper manufacturing process. The alkoxylation products are preferably added to the paper stock ahead of the head box for furnishing the stock into the paper-producing machine. The addition may possibly also be carried out later, for example by spraying into an aqueous composition.

The alkoxylation products may be used, for example, in quantities between 0.005 and 1 % by weight, preferably 0.1 to 0.5 % by weight, relative to the paper stock. In correspondence with the present invention, the alkoxylation products may be used, if necessary, in combination with known volume increasing and porosity-inducing agents and other adjuvants.

Aqueous compositions of alkoxylation products to be used in accordance with the invention produce a good emulsifying effect for oils. It is therefore possible, to employ alkoxylation products to be used in correspondence with the invention also in combinations with oils, particularly the oils of which these alkoxylation products were produced, e.g. in the form of emulsions in concentrations of 3 to 30 % by weight.

According to the present invention, those agents are preferably used to increase the volume and to induce porosity, which contain at least 50 % by weight, preferably 70 to 100 % by weight, of alkoxylation products of unsaturated fatty acid esters.

The volume-increasing and porosity-inducing agents to be used in accordance with the invention may be used in a thinned or a non-thinned form. Water and water-containing thinning agents are preferred, in addition to organic thinning agents such as alcohols or ketones. The alkoxylation products may be present in an aqueous medium as a solution or in the form of an emulsion or dispersion.

The paper manufacturing process may be carried out in the usual and common form, except for the addition of inventive volume increasing and porosity-inducing agents.

The present invention also relates to papers and paper-like materials, particularly hygiene papers, cardboards and cartons containing the aforescribed alkoxylation products of unsaturated fatty acid esters. Such papers and paper-like materials, which are ready for use, may contain 0.005 to 1.0 % by weight of alkoxylation products, for instance.

Inventive papers and paper-like materials may be used, for example, in the field of tissues, for the production of office and packaging material, as substrates for coatings and for impression.

In the following examples indicated parts and percentages relate to the weight, unless specified otherwise.

Examples

General

In the examples, the following alkoxylation products were used:

A:

addition product of 4 mole of ethylene oxide added to 1 mole of soybean oil. The material was easily distributable with formation of an emulsion.

B:

addition product of 9 mole of ethylene oxide added to 1 mole of soybean oil. The material was easily emulsifiable in water.

C:

addition product of 10 mole of ethylene oxide added to 1 mole of castor oil. In combination with water, the material formed an emulsion.

D:

addition product of 30 mole of ethylene oxide added to 1 mole of castor oil. The product was soluble in water.

Papers were produced from paper stock, starting out from mixed used paper (so-called 50 : 50 chip paper on the basis of recycled newspapers) under the same conditions and conditions of application. The paper stock containing volume-increasing and porosity-inducing agents was supplied to a sheet-forming machine of the Rapid-Koefen type, and subsequently the paper sheet so obtained was dried at 90 °C in the drier for 15 minutes.

For comparative purposes, papers were produced without the addition of porosity-inducing agents and with the addition of a commercial cationic porosity-inducing agent on the basis of oleic acid amides of a polyethylene polyamine mixture.

After drying, the G.S.M. factor and the volume of the papers so produced were determined and then the percent volume enlargement was calculated therefrom, with comparison against the zero sample. The results are compiled in the Tables set forth below.

It is evident from the Tables that the inventive volume-increasing and porosity-inducing agents furnish clearly improved increases in volume, compared against the zero sample and against a commercial porosity-inducing agent with the same quantities used.

The applied methods for determination ensure the relative comparability of the established values on the basis of the zero sample.

Increasing vol. and porosity of paper - with alkoxyated unsatd. fatty acid est r(s)

Patent Number: DE4202703

Publication
date: 1993-08-05Inventor(s): BONIN WULF VON DIPL CHEM DR (DE); GERDES CARSTEN DIPL CHEM DR (DE);
KOENIG JOACHIM DIPL CHEM DR (DE); BAEUMGEN HEINZ (DE); PUCHNER FRITZ
DIPL CHEM DR (DE)

Applicant(s): BAYER AG (DE)

Requested
Patent: ☐ DE4202703Application
Number: DE19924202703 19920131Priority Number
(s): DE19924202703 19920131IPC
Classification: C07C69/734; D21H17/14; D21H21/22EC
Classification: D21H17/14, D21H21/22Equivalents: ☐ FR2686912, ☐ NL9300033**Abstract**

The vol. and porosity of paper and paper-like materials are increased using alkoxyated unsatd. fatty acid esters (I). Also claimed are paper and paper-like materials contg. (I).

(I) are prods. obtd. by reacting natural oils, esp. soya, sunflower, castor, rapeseed and/or tall oil, with 1-10C alkylene oxides. (I) are added to the pulp in the paper machine in an amt. of 0.005-1 wt. %.

USE/ADVANTAGE - The process is applicable to tissue paper, office and packaging materials, and coating or printing papers. (I) are more effective than cationic porosifiers and should interfere less with the action of additives such as optical brighteners.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 42 02 703 A 1

⑤1 Int. Cl.⁵:
D 21 H 21/22
D 21 H 17/14
C 07 C 69/734

②1 Aktenzeichen: P 42 02 703.9
②2 Anmeldetag: 31. 1. 92
④3 Offenlegungstag: 5. 8. 93

DE 42 02 703 A 1

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Bonin, Wulf von, Dipl.-Chem. Dr., 5068 Odenthal, DE;
Gerdes, Carsten, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkus n,
DE; König, Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 5068 Odenthal,
DE; Bäumgen, Heinz, 5090 Leverkusen, DE; Puchner,
Fritz, Dipl.-Chem. Dr., 5000 Köln, DE

⑤4 Alkoxylierungsprodukte ungesättigter Fettsäureester als Porosierungsmittel und Mittel zur Volumenerhöhung bei Papieren und papierähnlichen Materialien

⑤7 Alkoxylierungsprodukte ungesättigter Fettsäureester, insbesondere natürlicher Öle, werden zur Volumenerhöhung von Papier und papierähnlichen Materialien eingesetzt.

DE 42 02 703 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Porosierung und Volumenerhöhung von Papier und papierähnlichen Materialien unter Verwendung von Alkoxylierungsprodukten von ungesättigten Fettsäureestern und Papiere und papierähnliche Materialien, die solche Alkoxylierungsprodukte enthalten.

Es ist bekannt, daß das Volumen und die Porosität von Papieren erhöht werden kann, wenn man dem Papierstoff kationische Fettsäureamide oder deren Salze zusetzt. Eine so erzielbare Volumenvergrößerung von Papieren ist für verschiedene Einsatzzwecke sehr erwünscht, weil dadurch die Herstellung spezifisch leichter und/oder leichter verarbeitbarer Materialien möglich und Tissuematerialien mit weichem Griff zugänglich wurden.

Die Verwendung kationischer Produkte im Papierherstellungsprozeß ist jedoch auch mit Nachteilen verbunden. So führen kationische Bestandteile zur Schwächung oder Aufhebung der Wirkung von üblichen optischen Aufhellern auf Flavonbasis. Der Einsatz von Elektrolyten in Papier kann zur Ausflockung von Stoff und Hilfsmitteln und zur Ausbildung von Inhomogenitäten führen.

Es wurde nun ein Verfahren zur Volumenerhöhung und Porosierung von Papier und papierähnlichen Materialien gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Alkoxylierungsprodukte von ungesättigten Fettsäureestern als Mittel zur Volumenerhöhung und Porosierung einsetzt.

Unter papierähnlichen Materialien werden hier und im folgenden insbesondere Hygiene-Papiere (sog. Tissues), Pappen und Kartons verstanden.

Die Wirksamkeit von Alkoxylierungsprodukten ungesättigter Fettsäureester ist nicht nur im Hinblick auf die geringen erforderlichen Einsatzmengen überraschend. Es war auch davon auszugehen, daß zwischen der erzielbaren Volumenvergrößerung und dem kationischen Charakter der bisher verwendeten Porosierungsmittel ein Zusammenhang besteht. Von den erfindungsgemäßen, im wesentlichen nicht-kationischen Porosierungs- und Volumenvergrößerungsmitteln waren deshalb keine besonderen Wirksamkeiten zu erwarten.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoxylierungsprodukte sind als solche bekannt oder analog zu bekannten Alkoxylierungsprodukten. Bevorzugt sind Alkoxylierungsprodukte von natürlichen, pflanzlichen und tierischen Ölen. Bei diesen Ölen handelt es sich z. B. um Ester mehr oder weniger ungesättigter Fettsäuren mit Glycerin und/oder langkettigen Fettalkoholen, die Kristallisationspunkte von weniger als + 30°C aufweisen. Die Fettsäuren können z. B. Ölsäure, Erucasäure, Rizinolsäure, Linolsäure u.ä. sein.

Erfindungsgemäß einzusetzende Alkoxylierungsprodukte können sich z. B. von Estern ableiten, deren Säurekomponente beispielsweise zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu 80 bis 100 Gew.-% aus ungesättigten Fettsäuren bestehen. Beispiele für Öle, deren Alkoxylierungsprodukte erfindungsgemäß einsetzbar sind, sind Sojaöl, Rizinusöl, Sonnenblumenöl, Tallöl, Rapsöl, Traubenkernöl, Avocadoöl, Getreidekeimöle, Leinöl, Rüböl, Kokosöl, Spermöl, Jojobaöl, Wurzelöle, Färberdistelöl, Holzöle, Erdnußöl und Schieferöl. Bevorzugt sind Sojaöl, Sonnenblumenkernöl, Rizinusöl, Rapsöl und Tallöl.

Erfindungsgemäß zu verwendende Alkoxylierungsprodukte können aus den jeweiligen Ölen und Fettsäureestern beispielsweise durch Umsetzung mit Alkylenoxiden erhalten werden. Vorzugsweise handelt es sich bei den Alkylenoxiden um $C_1 - C_{10}$ -Alkylenoxide, die gegebenenfalls Halogenatome enthalten. Insbesondere kommen Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Epichlorhydrin in Frage. Besonders bevorzugt ist Ethylenoxid und Ethylenoxid in Kombination mit Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Epichlorhydrin. Werden zwei oder mehr Alkylenoxide eingesetzt, so kann deren Anlagerung mit statistischer Verteilung (gleichzeitige Anlagerung verschiedener Alkylenoxide) und/oder blockweise (nacheinander erfolgende Anlagerung verschiedener Alkylenoxide) erfolgen.

Pro Äquivalent Doppelbindungen im Öl bzw. ungesättigten Fettsäureester kann man zur Alkoxylierung beispielsweise 1 bis 200 Mol Alkylenoxid einsetzen. Vorzugsweise beträgt diese Menge 3 bis 50 Mol, insbesondere 10 bis 30 Mol. Die Alkoxylierung kann gemäß dem Stand der Technik erfolgen, vorzugsweise unter Alkalikatalyse, insbesondere in Gegenwart von Kaliumhydroxid.

Derartige Alkoxylierungsprodukte werden bisher als Emulgatoren, Entschäumer und Textilhilfsmittel eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Volumenvergrößerungs- und Porosierungsmittel haben den Vorteil, keinen basischen oder kationischen Charakter zu besitzen. Weiterhin sind sie hochwirksam und basieren im allgemeinen auf biologisch abbaubaren Ölen, was sie für Papiere und papierähnliche Materialien zur Nahrungsmittelverpackung und auf dem Tissue-Gebiet besonders geeignet macht.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so durchgeführt werden, daß man die Alkoxylierungsprodukte ungesättigter Fettsäureester bei der Papierherstellung dem Papierstoff zusetzt. Vorzugsweise werden die Alkoxylierungsprodukte dem Papierstoff vor dem Stoffauflauf in die Papiermaschine zugegeben. Gegebenenfalls kann der Zusatz auch danach erfolgen, beispielsweise durch Aufsprühen einer wäßrigen Zubereitung.

Die Alkoxylierungsprodukte können z. B. in Mengen zwischen 0,005 und 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Papierstoff, zum Einsatz gelangen. Gegebenenfalls können die erfindungsgemäß einzusetzenden Alkoxylierungsprodukte in Kombination mit bekannten Volumenvergrößerungs- und Porosierungsmitteln und anderen Hilfsstoffen eingesetzt werden.

Wäßrige Zubereitungen erfindungsgemäß zu verwendender Alkoxylierungsprodukte haben eine gute emulgierende Wirkung für Öle. Man kann deshalb erfindungsgemäß zu verwendende Alkoxylierungsprodukte auch in Kombination mit Ölen, insbesondere den Ölen, aus denen diese Alkoxylierungsprodukte hergestellt wurden, z. B. in Form von 3 bis 30 Gew.-%igen Emulsionen, zum Einsatz bringen.

Vorzugsweise gelangen erfindungsgemäß als Volumenvergrößerungs- und als Porosierungsmittel solche zum Einsatz, die mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 100 Gew.-% Alkoxylierungsprodukte ungesättigter Fettsäureester enthalten.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Volumenvergrößerungs- und Porosierungsmittel können unverdünnt oder in verdünnter Form zum Einsatz gebracht werden. Neben organischen Verdünnungsmitteln, etwa Alkoholen oder Ketonen, sind Wasser und wasserenthaltende Verdünnungsmittel bevorzugt. In wäßrigem Medium können die Alkoxylierungsprodukte als Lösung oder in Form einer Emulsion oder Dispersion vorliegen.

Außer dem Zusatz erfindungsgemäßer Volumenvergrößerungs- und Porosierungsmittel kann der Papierherstellungsprozeß sonst in üblicher Form verlaufen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Papiere und papierähnliche Materialien, insbesondere Hygiene-Papiere, Pappen und Kartons, die die zuvor beschriebenen Alkoxylierungsprodukte ungesättigter Fettsäureester enthalten. Derartige gebrauchsfertige Papiere und papierähnliche Materialien können beispielsweise 0,005 bis 1,0 Gew.-% Alkoxylierungsprodukte ungesättigter Fettsäureester enthalten.

Erfindungsgemäße Papiere und papierähnliche Materialien können z. B. im Tissue-Bereich, zur Herstellung von Büro- und Verpackungsmaterial, als Trägermaterial für Beschichtungen und für Bedruckungen verwendet werden.

In den folgenden Beispielen beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht, soweit nichts anderes vermerkt ist.

Beispiele

Allgemeines

In den Beispielen wurden folgende Alkoxylierungsprodukte verwendet:

A:

Anlagerungsprodukt von 4 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Sojaöl. Das Material war in Wasser unter Emulsionsbildung verteilbar.

B:

Anlagerungsprodukt von 9 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Sojaöl. Das Material war in Wasser gut emulgierbar.

C:

Anlagerungsprodukt von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl. Das Material bildete mit Wasser eine Emulsion.

D:

Anlagerungsprodukt von 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl. Das Produkt war wasserlöslich.

Aus Papierstoff ausgehend von gemischtem Altpapier (sogenanntem 50 : 50 Schrenz auf Basis recyclierter Tageszeitungen) wurden unter gleichen Bedingungen und Einsatzverhältnissen Papiere hergestellt. Der Volumenvergrößerungs- und Porosierungsmittel enthaltende Papierstoff wurde dabei einem Blattbildner des Typs Rapid-Köthen zugeführt und das erhaltene Papierblatt anschließend 15 Minuten bei 90°C im Trockner getrocknet.

Zum Vergleich wurden auch Papiere ohne Zusatz von Porosierungsmitteln und mit dem Zusatz eines handelsüblichen kationischen Porosierungsmittels auf der Basis von Ölsäureamiden eines Polyethylenpolyamin-Gemisches hergestellt.

Nach dem Trocknen wurde das Flächengewicht und das Volumen der hergestellten Papiere ermittelt und daraus im Vergleich zur Nullprobe die prozentuale Volumenvergrößerung berechnet. Die Ergebnisse sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Porosierungsmittel- zusatz	Flächengewicht (g/m ²)	Volumen (dm ³ /kg)	Prozent Volumen- vergrößerung g gegenüber Beispiel 1
1*	-	154,6	2,280	-
2*	Handelsprodukt	156,7	2,476	8,6
3	Produkt A	153,2	2,540	11,4
4	Produkt D	154,8	2,590	13,6
5	Produkt B	156,1	2,524	10,7
6*	Handelsprodukt	158,6	2,667	17,0
7	Produkt C	151,3	2,770	21,5

* nicht erfindungsgemäß

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Porosierungsmittel- zusatz	Prozent Volumen- vergrößerung g gegenüber Beispiel 1
8	Produkt C	7
9	Produkt C	12
10	Produkt C	13
11	Produkt C	14
12	Produkt C	15

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Volumenvergrößerungs- und Porosierungsmittel im Vergleich zur Nullprobe und zu einem handelsüblichen Porosierungsmittel bei gleicher Einsatzmenge deutlich verbesserte Volumenzunahmen ergeben.

Die angewandten Bestimmungsmethoden stellen die relative Vergleichbarkeit der ermittelten Werte auf der Basis der Nullprobe sicher.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Volumenerhöhung und Porosierung von Papier und papierähnlichen Materialien, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Alkoxylierungsprodukte von ungesättigten Fettsäureestern als Mittel zur Volumenerhöhung und Porosierung einsetzt. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkoxylierungsprodukte von natürlichen Ölen, insbesondere von Sojaöl, Sonnenblumenkernöl, Rizinusöl, Rapsöl und/oder Tallöl einsetzt.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkoxylierungsprodukte einsetzt, die durch Alkylierung ungesättigter Fettsäureester mit $C_1 - C_{10}$ -Alkylenoxiden erhalten wurden. 15
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,005 bis 1 Gew.-% Alkoxylierungsprodukte ungesättigter Fettsäureester, bezogen auf Papierstoff, einsetzt.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkoxylierungsprodukte ungesättigter Fettsäureester dem Papierstoff vor dem Stoffauflauf in die Papiermaschine zusetzt.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkoxylierungsprodukte ungesättigter Fettsäureester unverdünnt oder verdünnt mit einem wasserenthaltenden Verdünnungsmittel einsetzt. 20
7. Papiere und papierähnliche Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkoxylierungsprodukte ungesättigter Fettsäureester enthalten.
8. Papiere und papierähnliche Materialien nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,005 bis 1,0 Gew.-% der Alkoxylierungsprodukte enthalten. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -